

UNIVERZA V LJUBLJANI  
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA  
ODDELEK ZA LESARSTVO

Davor MIHALIĆ

**OPTIMIZACIJA IZDELAVE POLIURETANSKE PENE  
Z UPORABO UTEKOČINJENEGA LESA**

DIPLOMSKO DELO

Visokošolski strokovni študij

Ljubljana, 2007

UNIVERZA V LJUBLJANI  
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA  
ODDELEK ZA LESARSTVO

Davor MIHALIĆ

**OPTIMIZACIJA IZDELAVE POLIURETANSKE PENE Z UPORABO  
UTEKOČINJENEGA LESA**

DIPLOMSKO DELO  
Visokošolski strokovni študij

**OPTIMISATION OF POLYURETHANE FOAM PRODUCTION USING  
LIQUEFIED WOOD**

GRADUATION THESIS  
Higher professional studies

Ljubljana, 2007

Popravki:

Diplomsko delo je zaključek Visokošolskega strokovnega študija lesarstva. Opravljeno je bilo na Katedri za kemijo lesa Oddelka za lesarstvo Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani in na Kemijskem inštitutu v Ljubljani.

Senat Oddelka za lesarstvo je za mentorico visokošolske diplomske naloge imenoval prof. dr. Vesno Tišler, somentorja doc. dr. Matjaža Kunaverja in za recenzenta prof. dr. Franca Pohlevna.

Mentorica: prof. dr. Vesna Tišler

Somentor: doc. dr. Matjaž Kunaver

Recenzent: prof. dr. Franc Pohleven

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Diplomska naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela.

Davor Mihalić

### KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Vs
DK	UDK 678*664
KG	utekočinjanje lesa/topol/sinteza poliestra/poliuretanska pena
AV	MIHALIĆ, Davor
SA	TIŠLER, Vesna (mentorica)/KUNAVER, Matjaž (somentor)/POHLEVEN, Franc (recenzent)
KZ	SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
LI	2007
IN	OPTIMIZACIJA IZDELAVE POLIURETANSKE PENE Z UPORABO UTEKOČINJENEGA LESA
TD	Diplomsko delo (visokošolski strokovni študij)
OP	VIII, 47 str., 33 pregl., 10 sl., 11 vir.
IJ	sl
JI	sl/en
AI	Z uporabo utekočinjenega lesa smo optimizirali izdelavo poliuretanskih pen. Na osnovi že znanih postopkov smo utekočinili les in iz njega naredili linearni poliester. Zato smo uporabili žagovino topolovine, dietilenglikol in žveplovo(VI)kislino. Zaestrenje je potekalo z uporabo anhidrida ftalne in adipinske kisline. Izdelali smo devet različnih pen in ugotovili, da so bile gostote vseh pen približno enake, in da so vse pene zelo absorbirale vodo. Take pene so primerne za uporabo v cvetličarstvu.

## KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Vs  
DC UDC 678\*664  
CX liquefied wood/poplar/polyester synthesis/polyurethane foams  
AU MIHALIĆ, Davor  
AA TIŠLER, Vesna (supervisor)/KUNAVER, Matjaž (reviewer)/POHLEVEN, Franc (co-supervisor)  
PP SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34  
PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science and Technology  
PY 2007  
TI OPTIMISATION OF POLYURETHANE FOAM PRODUCTION USING LIQUEFIED WOOD  
DT Graduation Thesis (Higher professional studies)  
NO VIII, 47 p., 33 tab., 10 fig., 11 ref.  
LA sl  
AL sl/en  
AB Using liquefied wood the production of polyurethane foam was optimised. Wood was liquefied on the basis of already known methods, then linear polyester was produced, and later used to make polyurethane foams. To produce liquefied wood poplar sawdust, dietilenglycol and sulphur(VI)acid were used. Anhydride of phtalic and adipic acid were used for etherification. Nine different foams were produced. It was found out that the density of all the foams was similar, and that all the foams absorbed water very well. The foams are suitable for use in florist shops.

## KAZALO VSEBINE

	str.
Ključna informacijska dokumentacija (KDI)	III
Key words documentation (KDW)	IV
Kazalo vsebine	V
Kazalo preglednic	VII
Kazalo slik	VIII
<b>1 UVOD IN PREDSTAVITEV PROBLEMA .....</b>	<b>1</b>
<b>2 SPLOŠNI DEL.....</b>	<b>2</b>
2.1 LES IN NJEGOVA KEMIČNA SESTAVA.....	2
<b>2.1.1 Celuloza .....</b>	<b>2</b>
<b>2.1.2 Hemiceluloze oziroma lesne polioze.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1.3 Lignin.....</b>	<b>3</b>
2.2 UTEKOČINJEN LES .....	4
<b>2.2.1 Mehanizem utekočinjanja.....</b>	<b>4</b>
<b>2.2.2 Uporaba utekočinjenega lesa.....</b>	<b>5</b>
2.2.2.1 Utekočinjen les in fenol formaldehidne smole.....	5
2.2.2.2 Epoksi smole z uporabo utekočinjenega lesa .....	5
2.3 LINEARNI POLIESTER.....	6
2.4 POLIMERI .....	7
<b>2.4.1 Razvrstitev polimerov .....</b>	<b>7</b>
2.4.1.1 Naravni polimeri.....	7
2.4.1.2 Modificirani naravni polimeri .....	8
2.4.1.3 Sintetični (umetni) polimeri .....	8
2.5 POLIURETANSKE PENE.....	10
<b>2.5.1 Poliuretani (PU).....</b>	<b>10</b>
<b>2.5.2 Pene.....</b>	<b>10</b>
2.5.2.1 Mehke pene .....	10
2.5.2.2 Trde pene .....	11
2.5.2.3 Integralne pene .....	11
2.5.2.4 Zgodovina izdelave poliuretanske pene iz utekočinjenega lesa .....	12
<b>3 MATERIALI IN METODE .....</b>	<b>13</b>
3.1 MATERIALI .....	13
<b>3.1.1 Topol (<i>Populus ssp.</i>).....</b>	<b>13</b>
<b>3.1.2 Kemikalije .....</b>	<b>14</b>
3.1.2.1 Dietilen glikol (DEG) OH – CH <sub>2</sub> – CH <sub>2</sub> - O – CH <sub>2</sub> – CH <sub>2</sub> – OH.....	14

3.1.2.2 Anhidrid ftalne kisline (AFK) .....	14
3.1.2.3 Adipinska kislina (ADA).....	14
3.1.2.4 Katalizator F 4201 .....	15
3.1.2.5 Kalijev hidrogenftalat.....	15
3.1.2.6 Žveplova(VI)kislina (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....	16
3.1.2.7 Katalizator (TMR-2).....	16
3.1.2.8 Dimethiletanolamin (DMEA).....	16
3.1.2.9 Polimerni metil difenil diizocianat (MDI).....	16
3.1.2.10 Tegostab B (TR8404).....	17
<b>3.2 METODE</b> .....	<b>18</b>
<b>3.2.1 Postopek utekočinjanja lesa</b> .....	<b>18</b>
<b>3.2.2 Nevtralizacija tekočega lesa</b> .....	<b>19</b>
<b>3.2.3 Določitev hidroksilnega števila po metodi (ASTM D 4274-99)</b> .....	<b>20</b>
<b>3.2.4 Določitev celokupnega kislinskega števila</b> .....	<b>21</b>
<b>3.2.5 Določitev normalitete natrijevega hidroksida</b> .....	<b>22</b>
<b>3.2.6 Izdelava poliuretanskih pen iz linearne poliestra</b> .....	<b>23</b>
<b>3.2.7 Izračun gostote poliuretanske pene</b> .....	<b>25</b>
<b>3.2.8 Izračun mase absorbirane vode v poliuretanskih penah</b> .....	<b>26</b>
<b>4 REZULTATI</b> .....	<b>27</b>
4.1 SINTEZA UTEKOČINJENJA LESA .....	27
4.2 POSTOPKI SINTEZE LINEARNEGA POLIESTRA IZ UTEKOČINJENEGA LESA IN REZULTATI IZDELAVE POLIURETANSKIH PEN .....	28
<b>4.2.1 Sinteza linearne poliestra in izdelava poliuretanske pene po recepturi P1</b> ...28	
<b>4.2.2 Sinteza linearne poliestra in izdelava poliuretanske pene po recepturi P2</b> ...30	
<b>4.2.3 Sinteza linearne poliestra in izdelava poliuretanske pene po recepturi P3</b> ...31	
<b>4.2.4 Sinteza linearne poliestra in izdelava poliuretanske pene po recepturi P4</b> ...32	
<b>4.2.5 Sinteza linearne poliestra in izdelava poliuretanske pene po recepturi P5</b> ...34	
<b>4.2.6 Sinteza linearne poliestra in izdelava poliuretanske pene po recepturi P6</b> ...35	
<b>4.2.7 Sinteza linearne poliestra in izdelava poliuretanske pene po recepturi P7</b> ...36	
<b>4.2.8 Sinteza linearne poliestra in izdelava poliuretanske pene po recepturi P8</b> ...38	
<b>4.2.9 Sinteza linearne poliestra in izdelava poliuretanske pene po recepturi P9</b> ...39	
<b>5 RAZPRAVA IN SKLEPI</b> .....	<b>44</b>
5.1 RAZPRAVA.....	44
5.2 SKLEPI.....	46
<b>6 POVZETEK</b> .....	<b>48</b>
<b>7 VIRI</b> .....	<b>49</b>
<b>ZAHVALA</b>	



## KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Kemijska sestava topola ( <i>Populus ssp.</i> ) (Wagenfuhr, 1996).....	13
Preglednica 2: Rezultati določitve pH, hidrosilnega števila(OH) in kislinskega števila pri sintezi utekočinjanja lesa.....	27
Preglednica 3: Rezultati dobljenega poliestra recepture P1 .....	28
Preglednica 4: Receptura za izdelavo pen iz utekočinjenega lesa P1 <sub>1</sub> .....	29
Preglednica 5: Lastnosti pene po recepturi P1 <sub>1</sub> .....	29
Preglednica 6: Rezultati dobljenega poliestra recepture P2 .....	30
Preglednica 7: Receptura za izdelavo pen iz utekočinjenega lesa P2 <sub>2</sub> .....	30
Preglednica 8: Lastnosti pene po recepturi P2 <sub>2</sub> .....	31
Preglednica 9: Rezultati dobljenega poliestra recepture P3 .....	31
Preglednica 10: Receptura za izdelavo pen iz utekočinjenega lesa P3 <sub>3</sub> .....	32
Preglednica 11: Lastnosti pene po recepturi P3 <sub>3</sub> .....	32
Preglednica 12: Rezultati dobljenega poliestra recepture P4 .....	33
Preglednica 13: Receptura za izdelavo pen iz utekočinjenega lesa P4 <sub>4</sub> .....	33
Preglednica 14: Lastnosti pene po recepturi P4 <sub>4</sub> .....	33
Preglednica 15: Rezultati dobljenega poliestra recepture P5 .....	34
Preglednica 16: Receptura za izdelavo pen iz utekočinjenega lesa P5 <sub>5</sub> .....	35
Preglednica 17: Lastnosti pene po recepturi P5 <sub>5</sub> .....	35
Preglednica 18: Rezultati dobljenega poliestra recepture P6 .....	36
Preglednica 19: Receptura za izdelavo pen iz utekočinjenega lesa P6 <sub>6</sub> .....	36
Preglednica 20: Lastnosti pene po recepturi P6 <sub>6</sub> .....	36
Preglednica 21: Rezultati dobljenega poliestra recepture P7 .....	37
Preglednica 22: Receptura za izdelavo pen iz utekočinjenega lesa P7 <sub>7</sub> .....	37
Preglednica 23: Lastnosti pene po recepturi P7 <sub>7</sub> .....	37
Preglednica 24: Rezultati dobljenega poliestra recepture P8 .....	38
Preglednica 25: Receptura za izdelavo pen iz utekočinjenega lesa P8 <sub>8</sub> .....	38
Preglednica 26: Lastnosti pene po recepturi P8 <sub>8</sub> .....	39
Preglednica 27: Ponovitev pene po recepturi P8 <sub>8</sub> .....	39
Preglednica 28: Rezultati dobljenega poliestra recepture P9 .....	40
Preglednica 29: Receptura za izdelavo pen iz utekočinjenega lesa P9 <sub>9</sub> .....	40
Preglednica 30: Lastnosti pene po recepturi P9 <sub>9</sub> .....	40
Preglednica 31: Ponovitev pene po recepturi P9 <sub>9</sub> .....	40
Preglednica 32: Skupen pregled vseh receptur, ki so bile uporabljene za izdelavo linearnega poliestra .....	41
Preglednica 33: Pregled gostote in mase absorbirane vode po recepturah.....	43

## KAZALO SLIK

Slika 1: Polimerni metil difenil diizocianat.....	17
Slika 2: Skica sinteze aparature za utekočinjanje lesa in sintezo nenasičenih poliestrov .....	19
Slika 3: Shema sinteze poliuretanske pene iz linearnega poliestra .....	23
Slika 4: Prikaz mešanja sestavin.....	24
Slika 5: Prikaz poliuretanske pene po končani reakciji.....	24
Slika 6: Priprava poliuretanske pene za izračun gostote .....	26
Slika 7: Prikaz merjenja kislinskega števila .....	29
Slika 8: Poliuretanske pene izdelane iz linearnega poliestra.....	42
Slika 9: Prikaz gostote pen iz posameznih receptur .....	45
Slika 10: Prikaz absorbirane mase vode glede na posamezno recepturo. ....	45

## 1 UVOD IN PREDSTAVITEV PROBLEMA

Uporaba lesa, ki je najbolj razširjen obnovljiv vir v Sloveniji, je danes vse bolj pomembna, zato njegova poraba nenehno narašča. Izkoriščanju lesnih ostankov pripisujemo vse večji pomen. Pri mehanski predelavi lesa nastajajo lesni odpadki, ki so zaenkrat še slabo izrabljeni.

Lesne odpadke v glavnem sežigamo, posebej v lesni industriji, za lasten vir energije. Les kot naravni in obnovljiv material, bi lahko izkoristili, kot eno od surovin pri kemijski sintezi novih materialov, saj je posledica vse večje porabe fosilnih goriv spreminjanje okolja in podnebja. Iz biomase bi lahko izdelali več različnih izdelkov, ki bi bili bio razgradljivi in okolju prijaznejši.

V zadnjih desetih letih so Shiraishi in Yoshika raziskovali možne postopke utekočinjenja lesa. Razvila sta dve metodi utekočinjanja lesa; prvi način je utekočinjanje s fenolom, drugi s polihidroksi alkoholi. Utekočinjanje lesa s fenolom so razvijali za pridobivanje fenol-formaldehidnih smol. Medtem ko je utekočinjanje lesa, pridobljenega po drugem načinu s polihidroksi alkoholi, v glavnem omejeno na izdelavo poliuretanskih pen, ki nastanejo z reakcijo utekočinjenega lesa s poliizocianatom.

V diplomski nalogi nameravamo nadaljevati predhodne raziskave, v katerih so utekočinjali les in že izdelovali poliuretanske pene.

Ker so ostala številna vprašanja neodgovorjena, bomo v diplomski poskušali najti odgovore. Zato želimo podrobneje proučiti izdelavo linearnega poliestra z uporabo utekočinjenega lesa in izdelati poliuretanske pene. Uporabili bomo anhidrid adipinske in anhidrid ftalne kisline ter ugotavljali gostoto pen in njihovo sposobnost absorbiranja vode.

## 2 SPLOŠNI DEL

### 2.1 LES IN NJEGOVA KEMIČNA SESTAVA

Botanično je les sekundarni kislem, ki ga kambij v procesu sekundarne (debelitvene) rasti proizvaja navznoter, t.j. v smeri stržena. Glavna zgradbena sestavina rastlinske celice, kot tudi lesa, je celulozni skelet (homopolisaharid iz  $\beta$ -D- glukopiranoznih enot, povezanih z 1–4 glukoziidnimi vezmi). Celulozne molekule močno težijo k tvorbi intramolekularnih in intermolekularnih vodikovih vezi, zato se prepletajo v mikrofibrile, v katerih se menjavajo urejene regije z amfoternimi regijami.

Les vsebuje naravne polimerne materiale kot so celuloza, hemiceluloza, lignin in druge komponente, te pa vsebujejo pomembne OH skupine, ki se nahajajo v teh sestavinah in so potrebne za tvorbo esterske vezi (Kurimoto in sod., 1999).

Les je sestavljen iz približno 50 % ogljika, 44 % kisika, 6 % vodika, 0,1 do 0,2 % dušika in 0,2 do 0,6 % drugih anorganskih sestavin.

#### 2.1.1 Celuloza

Celuloza je najbolj razširjen polimer na svetu. Prisotna je v vseh rastlinah. Odkrijemo jo v najbolj razvitih drevesnih vrstah, pa tudi v enostavnih organizmih kot so bakterije. Iglavci vsebujejo 42 do 49 %, listavci pa 42 do 51 % celuloze. Celuloza tvori ogrodje celične stene. Količina celuloze je odvisna od drevesne vrste. Na izolacijo celuloze vplivajo komponente v celični steni, zato moramo maščobe, voske, proteine in pektin predhodno ekstrahirati z organskimi topili in razredčeno alkalno raztopino.

Celuloza je surovina za mnoge industrijske produkte kot so papir, vlakna, filmi, celofan, filtri, aditivi (Tišler, 1986).

### **2.1.2 Hemiceluloze oziroma lesne polioze**

V nasprotju s celulozo, ki je homopolisaharid, so hemiceluloze heteropolisaharidi. Podobno kot celuloza, predstavljajo tudi hemiceluloze oporni material v celični steni. Iglavci vsebujejo 24 do 30 %, listavci pa 27 do 40 % polioz. Polioze gradijo D-ksiloza, D-manoza, D-glukoza, D-galaktoza, L-arabinoza, 4-0-metil-D-glukuronska kislina in v manjši meri D-glukuronska kislina ter L-ramnoza. Zgradba in struktura hemiceluloz iglavcev ter listavcev se med seboj razlikujeta. Količina polioz znaša glede na suho snov lesa med 20 in 30 % (Tišler, 1986).

### **2.1.3 Lignin**

Za celulozo je lignin najbolj razširjen in najpomembnejši amorfen polimerni material v rastlinskem svetu. Iglavci vsebujejo 25 do 30 %, listavci pa 18 do 24 % lignina. Lignin je polimer aromatskega značaja. Z ogljikovimi hidrati celične stene tvori oleseneli del rastline. Ker lignin poveča trdnostne lastnosti lesa, omogoča razvoj dreves, katerih višina znaša 100 metrov ali več. Les šele z lignifikacijo pridobi značilno trdnost in izgled.

## 2.2 UTEKOČINJEN LES

### 2.2.1 Mehanizem utekočinjanja

Mehanizem utekočinjenja lesa in sorodnih spojin še vedno ni popolnoma pojasnjen. Potek reakcije je zadovoljivo opisan za celulozo in polioze. Nasprotno pa reakcije lignina do danes niso povsem definirane. Pregled najpomembnejših postopkov utekočinjanja lesa:

- Utekočinjenje polisaharidov, ki predstavlja glavnino lesne mase, poteka z alkoholi oziroma fenolom ob prisotnosti žveplove(VI)kisline z alkoholizo ali fenolizo glukozidne vezi.
- Hitrost utekočinjenja polisaharidov je odvisna od temperature in količine dodanega glikola ter kisline. Utekočinjenje amorfnega polisaharida, kot je škrob, je zelo hitro, med tem ko je utekočinjanje kristalinične celuloze veliko počasnejše (Tišler, 2002).
- Reakcija med polisaharidi ter fenoli je bolj zapletena kot reakcija med polisaharidi in alkoholi. Vzrok je v lastnostih fenola. Ob njegovi prisotnosti prihaja do nastanka snovi z višjo molsko maso (kondenzacija).
- Mehanizem utekočinjanja lignina s fenolom so proučevali s kislinskimi katalizatorji kot tudi brez njih. Izbrali so modelno substanco in sicer gvajacil-glicerol-gvajcil eter (GG). Ugotovili so, da GG pri povišani temperaturi brez prisotnosti katalizatorja homolitsko razpade v različne radikale.
- Pri utekočinjanju z etilen glikolom se celuloza najprej razgradi v monomerne glukozide ( $\alpha$ - in  $\beta$ -D-glukozide). S podaljševanjem časa utekočinjanja nad 60 min, se glukozidi razgradijo v levunilsko kislino. Končni produkt utekočinjanja je levunilska kislina, katere količina narašča s podaljševanjem časa utekočinjanja (Tatsuhiko, 2001).
- Utekočinjanje lesa, kjer so proučevali vpliv organske sulfonske kisline kot katalizatorja, med utekočinjanjem iglavca z fenolom. Uporabili so pet organskih sulfonskih kislin. Benzenesulfonic acid (BSA), methanesulfonic acid (MSA), 1,5-naphthalenedisulfonic acid (NDSA), 1-naphthalenesulfonic acid (NSA) in p-toluenesulfonic acid (PTSA). Za vseh pet sulfonskih kislin se je izkazalo, da so dobri katalizatorji za utekočinjanje z fenolom (Mun in sod., 2006).

## 2.2.2 Uporaba utekočinjenega lesa

### 2.2.2.1 Utekočinjen les in fenol formaldehidne smole

Utekočinjanje lesa s fenolom v alkalnem mediju vodi do reakcijske zmesi, v kateri ostane velika količina nezreagiranega fenola. Količine utekočinjenega lesa se zelo spreminjajo, odvisno od razmerij med fenolom in vodno raztopino NaOH. Če vsebujejo več fenola, imajo nižjo molsko maso in tališče, vendar boljše mehanske lastnosti.

Če les utekočinimo s fenolom v kislem mediju in mu dodamo formaldehid, dobimo odlično novolak smolo. Prednost te sinteze je, da formaldehid reagira z nezreagiranim fenolom. Obnašanje teh smol je v tekočem stanju podobno obnašanju komercialne novolak smole. Mehanske lastnosti utrjenih produktov celo prekašajo komercialne novolak smole.

Raziskave so pokazale, da imajo lepila izdelana iz petih delov lesnih sekancev in dveh delov fenola enake lepilne lastnosti kot komercialna fenolna lepila. Lepljenje furnirja debeline 1 mm je potekalo v stiskalnici 30 sekund pri temperaturi od 120 do 130 °C. Uporabljena temperatura stiskanja je bila lahko vsaj 15 °C nižja, kot je predpisana za komercialna lepila (Tišler, 2002).

### 2.2.2.2 Epoksi smole z uporabo utekočinjenega lesa

Kadar utekočinjen les reagira z epoksi spojinami, dobimo nove vrste smol. Preučili so pogoje utrjevanja in lastnosti dobljenih produktov. Za preučevanje so izbrali kot epoksi komponente tetraeten glikol diglicidil eter (TEGDGE), dieten glikol diglicidil eter (DEGDGE), in eten glikol diglicidil eter (EGDDGE), kot tudi diglicidil eter bisfenola A (DGEBA). Utrjevalec je bil trieten tetramin (TETA). Pod pogoji, ki so jih spreminjali, so dobili smole, za katere so ugotovili, da se njihove lastnosti izboljšajo s povišanjem deleža utekočinjanja lesa. Sorodne ugotovitve veljajo za smole, ki so jih pridobili namesto iz lesa iz lignina. V tem primeru so uporabili lignin, ki je stranski produkt pridobivanja celuloze po sulfatnem postopku. Lignina niso utekočinili, temveč le raztopili v 1 % raztopini NaOH pri 60 °C, mešali z epoksi spojinami in dodali utrjevalec (Tišler, 2002).

V obeh navedenih primerih so na teflonskih ploščah izdelali utrjene filme, katerih obstojnost so nato preizkusili v topilih, kot je aceton in ugotavljali temperaturno odvisnost njihovih visokoelastičnih lastnosti. Na omenjena načina so pridobili celo paleto do sedaj še nepoznanih smol z različnimi lastnostmi in s tem različne možnosti za njihovo uporabo.

### 2.3 LINEARNI POLIESTER

Nasičeni poliester dobimo z reakcijo glikola in kisline. Sinteza nasičene poliesterske smole poteka s stopenjsko reakcijo glikola in kisline ali anhidrida kisline. Odvisno od izhodnih surovin, ki jih uporabimo za izdelavo poliestra in postopkov sinteze, lahko pripravimo nasičen poliester z visoko ali nizko molsko maso, različno topnostjo v topilih, različnimi mehanskimi lastnostmi, itd.

Nasičen poliester lahko uporabimo v premazih in sicer v kombinaciji z urea-formaldehidno ali melamin-formaldehidno smolo.

Dvokomponentni premazi iz nasičenega poliestra in poliizocionata imajo izjemne lastnosti:

- odlično mehansko odpornost
- odpornost na kemikalije
- odpornost na vremenske vplive
- odpornost na UV-svetlobo



## 2.4 POLIMERI

Danes so umetne mase in umetna vlakna sestavni del našega življenja. Njihova proizvodnja izredno hitro narašča, saj jih je mogoče zlahka oblikovati v razne predmete z vlivanjem, stiskanjem, brizganjem in vlečenjem. Lahko jih režemo, skobljamo, brusimo itd. S toliko možnostmi obdelave se ne more pohvaliti nobena naravna snov.

Umetne mase so sestavljene iz zelo velikih molekul. Te makromolekule so pretežno spojine ogljika z vodikom in kisikom. Vsebujejo pa tudi druge prvine kot so: žveplo, fosfor, dušik in silicij. Vsaka molekula je sestavljena iz mnogih monomerov, ki se s kovalentnimi vezmi povezujejo v polimere. Struktura makromolekul je podobna strukturi dolge verige. Oblika teh verig je linearna, razvejana ali mrežasta. Sintetični polimeri se pridobivajo iz monomerov s polimerizacijo, polikondenzacijo in poliadicijo. Po lastnostih segrevanja pa jih delimo na: termoplaste, duroplaste in elastoplaste (Gerlič, 1983).

Osnovni pojmi:

- Polimeri – so makromolekule, ki jih sestavlja veliko število istovrstnih ponavljajočih se (oz. monomernih) enot z nizko molsko maso. Sestavljeni so iz različnih elementov, od katerih so pomembni ogljik in vodik, kisik, halogeni ter še drugi.
- Makromolekule – so velike molekule, ki jih sestavlja veliko število atomov. Mnogokrat se oba izraza uporabljata enakovredno.
- Monomeri – so spojine nizke molske mase z reaktivnimi skupinami, ki so funkcionalne skupine (-OH, -COOH, -NH<sub>2</sub>, itd., stopenjska polimerizacija) ali pa nasičene dvojne ali trojne vezi (verižna polimerizacija).

### 2.4.1 Razvrstitev polimerov

#### 2.4.1.1 Naravni polimeri

Naravni polimeri, so polisaharidi (škrob, celuloza), proteini (peptidi, encimi, polipeptidi), volna, svila, usnje, les, naravni kavčuk, naravne smole itd. (Žigon, 2006).

#### 2.4.1.2 Modificirani naravni polimeri

Z nitriranjem ali acetiliranjem celuloze (bombaž) so dobili nitrocelulozo (eksploziv) oz. acetat celuloze (uporaba za vlakna). Celuloid pa je nitroceluloza, omehčana s kafro. Prvi poznan modificiran naravni polimer je usnje, ki ga dobimo s strojenjem živalskih kož (Žigon, 2006).

#### 2.4.1.3 Sintetični (umetni) polimeri

Srečujemo jih pod imenom plastika ali plastični materiali in uspešno zamenjujejo klasične materiale, kot so kovine, steklo, les ipd. Uporabljajo se za razne namene na praktično vseh področjih: konstrukcije, gradbeništvo, prevozna sredstva, elektronska industrija, industrija premazov, tekstilna industrija, poljedelstvo, embalaža, pohištvena industrija, izolacija, gospodinjiski aparati... (Žigon, 2006).

Razvstimo jih glede na:

- Lastnosti pri povišanih temperaturah:

- Plastomeri (sinonim termoplasti) so linearni ali razvejani, topni in taljivi polimeri, kar pomeni, da jih lahko oblikujemo pri višjih temperaturah, ko se zmeščajo. Ko se ohladijo, se strdijo in zadržijo obliko. Zato jih lahko večkrat preoblikujemo. Po mehanskem recikliranju lahko reciklate ponovno uporabimo za predelavo.
- Duromeri (sinonim duroplasti) se pri povišanih temperaturah zamrežijo z dodatki ali brez njih. Stopnja zamreženosti je visoka. So amorfní polimeri, netopni ter netaljivi, trdi in togi. Zaradi tega jih ne moremo ponovno oblikovati tako kot plastomere, saj pri višjih temperaturah poteka njihov razpad. Po mehanskem recikliranju jih lahko uporabimo le kot polnilo. Značilni predstavniki duromerov so npr. fenolni, sečninski ali epoksidni polimeri, poliuretanske pene...
- Elastomeri imajo visoke elastične lastnosti. So rahlo zamreženi polimeri z nizko stopnjo zamreženja, netopni, vendar nabrekajo, so netaljivi. Deformacija je že pri majhnih obremenitvah velika, tudi do 100 % in povratna.

- Vrsto polimerizacije:

- Verižni polimeri – sintetiziramo jih z verižno polimerizacijo
- Stopenjski polimeri – sintetiziramo jih s stopenjsko polimerizacijo

- Proizvodnja in potrošnja (velja predvsem za plastomere):

- Polimeri za široko potrošnjo – to so ceneni polimeri z visoko letno proizvodnjo in porabo, njihov delež med polimeri je 80 %. V to skupino uvrščamo: polietilen, polipropilen, polivinil klorid in polistiren.
- Inženirski polimeri – so polimeri, ki imajo boljše mehanske lastnosti kot polimeri prve skupine. Dimenzijsko stabilnost in večino mehanskih lastnosti obdržijo v temperaturnem območju nad 100 in pod 0 °C. Predstavniki so: polietilentereftalat, poliamidi, polikarbonati, polioksimetilen, polimetilmetakrilat in kopolimeri stirena.
- Polimeri s posebnimi lastnosti – so polimeri z izboljšanimi lastnostmi. Te pa so: izboljšane mehanske lastnosti, električne lastnosti, optične lastnosti, magnetne lastnosti, biodegradabilni polimeri, biokompatibilni polimeri, izboljšana temperaturna obstojnost, polimeri z nelinearno arhitekturo.

- Vrsto ponavljajočih se enot:

- Homopolimeri – izhajamo iz ene vrste monomera
- Kopolimeri – izhajamo iz več vrst monomerov

- Obliko makromolekul :

- linearni
- lestvasti
- zamreženi (dendrimeri).

- Urejenost polimernih verig:

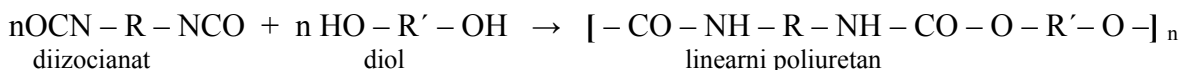
- Amorfní – verige so neurejene in prepletene
- Kristalični – verige so urejene, zlagajo se v lamele in sferulite

## 2.5 POLIURETANSKE PENE

### 2.5.1 Poliuretani (PU)

Poliuretani so polimeri z značilno uretansko skupino –NH – CO – O –, ki se v makromolekuli periodično ponavlja. Pridobivamo jih s poliadicijo izocianatov z več funkcionalnimi skupinami. Izocionati so zelo reaktivne spojine. Zaradi porazdelitvene elektronske gostote, je ogljikov atom izrazit akceptor elektronov, dušikov atom močan donor elektrov, kisikov atom pa slab donor elektronov. Če uporabljamo izključno bifunkcionalne izhodne spojine, kot so diizocianati in dioli, nastanejo linearni produkti. To so delno kristalinični produkti. Iz trifunkcionalnih izhodnih spojin nastanejo prostorsko zamreženi produkti.

Primer:



### 2.5.2 Pene

Fleksibilna PUR pena je večinoma izdelana iz polialkoholov in diizocianatov. Pomembni dodatki so stabilizatorji, katalizatorji, barvila ter ostali dodatki, ki omogočajo doseganje želenih lastnosti pene.

#### 2.5.2.1 Mehke pene

Polioli so polietri (polietilenglikol, polipropilenglikol) ali poliestri (največkrat iz adipinske in ftalne kisline in diolov-etilenglikol, propilenglikol, 1,4-butandiol, 1,6-heksandiol, dietilenglikol) s končnimi hidroksilnimi skupinami in z molsko maso od 3000 do 6000 g/mol. Mehanske lastnosti so odvisne od izhodnih surovin in od gostote pene. Navadno je gostota 20 do 40 kg/m<sup>3</sup>. Na tržišču so tudi lažje (12 kg/m<sup>3</sup>) in težje pene (130 kg/m<sup>3</sup>). Pene so uporabljene v območju od –40 do 80 °C. So relativno odporne proti kislinam, bazam, organskim topilom in ne delujejo škodljivo na človeka ter okolje.

### 2.5.2.2 Trde pene

Sintetiziramo jih iz razvejenih poliolorov z nižjo molsko maso, kot pri mehkih penah (do 3000 g/mol). Delež aromatskega diizocianata je večji, gostota uretanskih skupin se zato poveča in prispeva k bolj togi strukturi. Reakcijsko maso penimo fizikalno s pentanom ali dimetiletrom. Pena ima zaprte celice. Delež odprtih celic povečamo tako, da v sistem dodamo nekaj vode. Peno lahko obdelujemo z orodjem za les. Možno je tudi ulivanje v kalupe.

Mehanske lastnosti so odvisne od izhodnih surovin, reakcij pri sintezi in gostote. Običajna gostota je od 10 do 300 kg/m<sup>3</sup>. Trde pene so dobri toplotni izolatorji in jih lahko uporabljamo v območju od -200 do 130 °C. Odporne so proti razredčenim kislinam ter lugom in niso škodljive za okolje.

Uporabljajo se predvsem v hladilni tehniki na primer za hladilnike, zamrzovalnice, skrinje in rezervoarje za toplo vodo. V gradbeništvu pa se uporabljajo kot laminirane plošče, fasadni elementi, izolacijo strehe in pregradne stene.

Polimerne pene uporabljamo tudi v pohištveni industriji, tekstilni industriji na primer za vzglavnike, kot blazine za sedenje, v telovadnicah in za terapije. Uporabljamo jih pri podlogah za kampiranje, embalažo, v čevljarški industriji, zdravstveni industriji, gradbeništvu, termo in zvočni izolaciji, igrače ter dekorativne elemente.

### 2.5.2.3 Integralne pene

Integralne pene imajo v notranjosti luknasto strukturo, površina je kompaktna. Dobimo jih z ulivanjem poliuretanske reakcijske zmesi, ki kot penilo vsebuje nizko hlapna topila, v zaprte hlajene kalupe. Zaradi nizke temperature stene kalupa, se masa na površini ne speni. Integralne pene so lahko mehke, poltrde ali trde. Uporabljajo se v avtomobilski in čevljarški industriji.

#### 2.5.2.4 Zgodovina izdelave poliuretanske pene iz utekočinjenega lesa

Poliuretanske pene te vrste so bile opisane že v osemdesetih letih prejšnjega stoletja, ko so za njihovo izdelavo uporabili eterificiran in esterificiran les v polihidričnih alkoholih ali bisfenolu. A za uspešno uporabo so bile potrebne podrobne študije obnašanja utekočinjene biomase v različnih topilih. Preučevali so topnost utekočinjenega lesa in utekočinjenega škroba v dioksanu, tetrahidrafuranu, acetonu, metanolu, etenglikolu in vodi ob uporabi žveplove(VI)kisline. Optimum dodanega topila so dosegli z zmesjo dioksan-voda v razmerju 8 : 2.

Kasneje so iz utekočinjenega škroba in difenilmetan diizocianata pridobivali pene z odprtimi porami. Te pene so v nekaj minutah absorbirale do 200 % vode. Vodo je bilo mogoče hitro odstraniti ob le malo spremenjenih mehanskih lastnostih pen.

Iz utekočinjenega lesa iglavcev in listavcev je uspela izdelava trpežnih pen z gostoto okoli  $0,04 \text{ g/cm}^3$ , ki kažejo zadovoljivo vračanje v prvotno obliko po deformaciji. Komponente lesa niso bile le vmešane v penaste mehurčke, pač pa so igrale važno vlogo pri doseganju dimenzijske stabilnosti pen.

### 3 MATERIALI IN METODE

#### 3.1 MATERIALI

##### 3.1.1 Topol (*Populus ssp.*)

Med naše domače vrste spadajo črni topol, beli topol in trepetlika. Je zelo razširjena drevesna vrsta. Ponekod doseže celo zgornjo vegetacijsko mejo gozda. Je raztreseno porozna vrsta, ki ima temnejše obarvano jedrovino. Topolovina spada med lesove z najmanjšo gostoto pri nas, ki je 460 - 500 kg/m<sup>3</sup>. Les je zelo homogen, mehak in ni trajen, kemijska sestava topola je podana v preglednici 1. Dobro se obdeluje, reže in lušči v furnir. Sušenje ne predstavlja problemov. Uporablja se predvsem v splošnem mizarstvu, za proizvodnjo luščenih furnirjev in razne plošče, papir in celulozo (Čufar, 2001).

Preglednica 1: Kemijska sestava topola (*Populus ssp.*) (Wagenfuhr, 1996)

Komponenta	količina (%)
Celuloza	30 - 60
Pentozani	15 - 23
Lignin	13,8 - 24,5
etanol-benzenski ekstrat	2,3 - 3,2
Pepel	0,3 - 0,8
pH vrednost	5,8

### 3.1.2 Kemikalije

#### 3.1.2.1 Dietilen glikol (DEG) $\text{OH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$

Proizvajalec:	FLUKA
Molska masa:	106,12 g/mol
Kemijska formula:	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$
Vrelišče:	245,8 °C
Tališče:	-10,4 °C
Koncentracija:	99 %

#### 3.1.2.2 Anhidrid ftalne kisline (AFK)

Surovina za proizvodnjo velikega števila proizvodov v industriji barv in lakov, izolacijskih mas, usnjarski, farmacevtski ter kozmetični industriji. Videz: bele luske, nad 131 °C brezbarvna talina z dražilnim vonjem.

Proizvajalec:	FLUKA
Molska masa:	106,12 g/mol
Kemijska formula:	$\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3$
Vrelišče:	245,8 °C

#### 3.1.2.3 Adipinska kislina (ADA)

Videz: bele luske, nad 52 °C brezbarvna talina z dražilnim vonjem. Uporablja se kot surovina za proizvodnjo velikega števila izdelkov v industriji barv in lakov, izolacijskih mas, usnjarski, farmacevtski ter kozmetični industriji.



#### 3.1.2.4 Katalizator F4201

Je bele barve v drobnozrnati obliki.

Proizvajalec: ARKEMA  
Kemijška formula:  $\text{Bu}_2\text{SnO}$   
Koncentracija: 60 %

#### Piridin

Je brezbarvna, neprijetno dišeča tekočina, osnovni gradnik mnogih alkaloidov, vitaminov in zdravil. Pridobiva se iz premogovega katrana. Služi kot topilo za organske kemikalije in za denaturiranje alkohola.

Proizvajalec: MERCK  
Molska masa: 79,10 g/mol  
Kemijška formula:  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$   
Vrelišče: 115,5 °C  
Gostota: 0,98 g/mL

#### 3.1.2.5 Kalijev hidrogenftalat

Bel, higroskopen, v vodi zelo dobro topen prah. Če dodamo kisline, nastanejo ob razvijanju ogljikovega dioksida, ustrezne kalijeve soli.

Proizvajalec: MERCK  
Molska masa: 204,22 g/mol  
Kemijška formula:  $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$   
Gostota: 0,86 g/mL

### 3.1.2.6 Žveplova(VI)kislina ( $H_2SO_4$ )

Koncentrirana žveplova(VI)kislina je brezbarvna oljnata tekočina z gostoto  $1,836 \text{ g/m}^3$ . Tali se pri  $10,4^\circ\text{C}$ , vrelišče pa doseže pri  $338^\circ\text{C}$ .

### 3.1.2.7 Katalizator (TMR-2)

TMR–2 je, brezbarvna tekoča kvarтерна amonijeva sol, ki služi kot zamreževalec.

Proizvajalec: AIR PRODUCTS

### 3.1.2.8 Dimethiletanolamin (DMEA)

Dimetiletanolamin pospeši reakcijo med poliizocianatom in poliolom. Je brezbarvna tekoča snov z lahkim vonjem po amoniaku.

Proizvajalec: DABCO

Kemijska formula:  $(CH_3)_2N-CH_2CH_2OH$

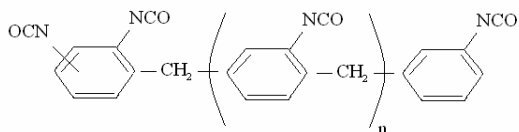
### 3.1.2.9 Polimerni metil difenil diizocianat (MDI)

Organske spojine tipa  $R - N = C = O$ . So zelo reaktivne spojine. Uporabljajo jih pri sintezah umetne gume, barvil in topil (slika 1).

Proizvajalec: BAYER

Kemijska formula:  $NCO - R - NCO$

% NCO: 30,5 – 31,5



Slika 1: Polimerni metil difenil diizocianat

### 3.1.2.10 Tegostab B (TR8404)

Tegostab B je silikonsko površinsko aktivno sredstvo.

Proizvajalec:	GOLDSCHMIDT AG
Gostota:	1,04 – 1,06 g/cm <sup>3</sup>
pH:	5,5 – 7,5
Viskoznost:	360 – 560 mPa <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>

## 3.2 METODE

### 3.2.1 Postopek utekočinjanja lesa

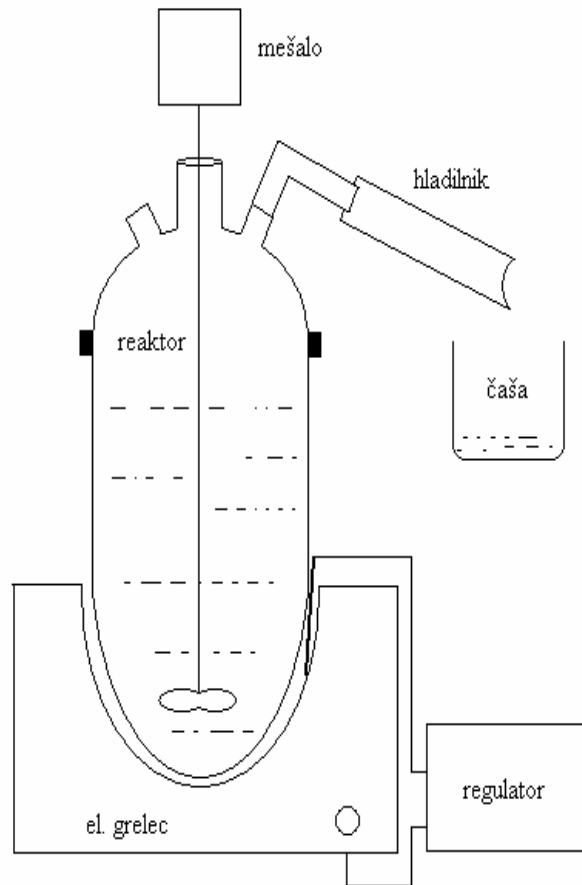
Les smo utekočinjali v 1000 mL steklenemu reaktorju z zunanjim grelnim plaščem. Pokrov reaktorja je imel odprtine za mehansko mešalo, za dodajanje reagentov in hladilnik za odvajanje reakcijske vode. Reaktor smo z aluminijasto folijo toplotno izolirali. Reakcijsko zmes smo segrevali do 80 minut. Za kontrolo temperature v reaktorju smo uporabili digitalni termometer. Po končanem gretju smo utekočinjen les ohladili ter ohlajenega prelili v plastično posodo. Utekočinjeni les smo nevtralizirali in mu določili hidroksilno število. Ker smo potrebovali večje količine utekočinjenega lesa smo postopek večkrat ponovili.

Receptura:

- 100 g topola
- 400 g DEG
- 12 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- T 150 °C
- t 60 min

Aparatura je sestavljena iz (slika 2):

- električno mešalo
- električni grelec
- 1000 mL reaktor z reaktorskim pokrovom z štirimi odprtinami
- hladilnik za odvajanje reakcijske vode
- termostat
- tipalo



Slika 2: Skica sinteze aparature za utekočinjanje lesa in sintezo nenasičenih poliestrov

### 3.2.2 Nevtralizacija tekočega lesa

Žveplovo(VI)kislino smo morali nevtralizirati, ker zavira sintezo poliestrov. V utekočinjen les smo med mešanjem dodajali NaOH. Kislost smo kontrolirali s pH metrom. Utekočinjen les smo nevtralizirali do pH vrednosti 7.

Reagenti in pripomočki:

- plastična posoda z utekočinjenem lesom
- destilirana voda
- NaOH (60 %)
- pH meter

### 3.2.3 Določitev hidroksilnega števila po metodi ASTM D 4274-99

Metoda opisuje način določevanja hidroksilnega števila (OH) v poliestrih in polietrih poliolov. Primerna je tudi za druge spojine, ki vsebujejo OH skupine. Hidroksilne skupine zaestrimo s ftalanhidridom v prisotnosti piridina pod refluxom pri temperaturi 115 °C.

Postopek:

V dve erlenmajerici smo zatehtali po 0,5 g utekočinjenega lesa kateremu smo želeli določiti OH število, ter v vsako dodali 10 mL reagenta. V tretjo elenmajerico smo dali samo reagent (slepi vzorec). Mešali smo z magnetnimi mešali. Erlenmajerice so bile potopljene do 1/3 višine v oljno kopel. Na erlenmajerice smo pritrdili povratne hladilnike. Erlenmajerice smo segrevali eno uro od časa, ko so se začeli pojavljati prvi hlapi. Ko se je raztopina ohladila, smo ji skozi hladilnik dodali še 50 mL piridina. Raztopino smo titrirali v prisotnosti fenolftalina z 0,5N NaOH, do preskoka v rožnato barvo, ki je bila stabilna najmanj 30 sekund.

Aparature in pribor:

- oljna kopel z regulacijo temperature na  $\pm 0,2$  °C,
- magnetna mešala,
- čaše s prostornino 1000 mL,
- erlenmajerice s prostornino 350 mL z brušenimi zamaški,
- vodni hladilnik,
- bireta, 25 mL, z lestvico skale 0,1 mL

Reagenti:

- piridin
- 0,5 N raztopina NaOH,
- indikator fenolftalein v piridinu,
- ftalanhidridni reagent; 111 do 116 g ftalanhidrida v 700 mL piridrina. Reagent mora ostati brezbarven. 10 mL reagenta mora porabiti pri titraciji med 30 do 40 mL 0,5N NaOH.

Izračun:

$$\text{OH} = \frac{(B - A) * 56,1}{m} \quad \dots(1)$$

OH = hidroksilno število (mgKOH/g)  
A = poraba NaOH (mL) za vzorec  
B = poraba NaOH (mL) za slepi vzorec  
m = masa vzorca (g)

### 3.2.4 Določitev celokupnega kislinskega števila

Kislinsko število pove, koliko prostih karboksilnih skupin je v gramu smole. Karboksilne skupine so na koncih poliesterskih verig ali pa so prisotne zaradi nezreagiranih kislin. Metodo uporabljamo za določevanje prostih kislin v smolah, pa tudi v drugih tehniških materialih, ki vsebujejo proste organske kisline.

Izvedba:

V elenmajerico smo zatehtali 0,4 g vzorca. S pipeto smo dodali 50 mL mešanice (toluen, i-propanol, destilirana voda). Ko se je vzorec popolnoma raztopil, smo mu dodali par kapljic fenolftalena. Titrali smo z raztopino NaOH dokler se raztopina ni obarvala rožnato in ostala rožnata od 20 do 30 sekund. Delali smo v dveh paralelkah. V vsaki seriji smo naredili tudi slepi vzorec.

Izračun:

$$AV = \frac{56,1 * (V - V_{bl}) * c}{m} \quad \dots(2)$$

- AV = celokupno kislinsko število (acid valne)  
V = volumen KOH porabljen pri titriranju vzorca (mL)  
V<sub>bl</sub> = volumen KOH porabljen pri titraciji slepega vzorca (mL)  
c = koncentracija KOH v (mo/L)  
m = masa vzorca (g)

### 3.2.5 Določitev normalitete natrijevega hidroksida

Določanje molarnosti NaOH:

Za določanje normalitete natrijevega hidroksida smo uporabili kalijev hidrogenftalat. Najprej smo ga v tehtič zatehtali 12 g in ga dali v sušilnik za dve uri pri temperaturi 105 °C. Trikrat po 4 g posušenega smo nato zatehtali v erlenmajerice in vsaki dodali 200 mL destilirane vode ter počakali, da se raztopi. Potem smo v raztopino dodali nekaj kapljic fenolftalena in titriral s pripravljeno raztopino NaOH, do preskoka v rožnato barvo, ki je bila stabilna najmanj 30 sekund. Molarnost NaOH smo izračunali iz povprečja treh meritev.

Izračun:

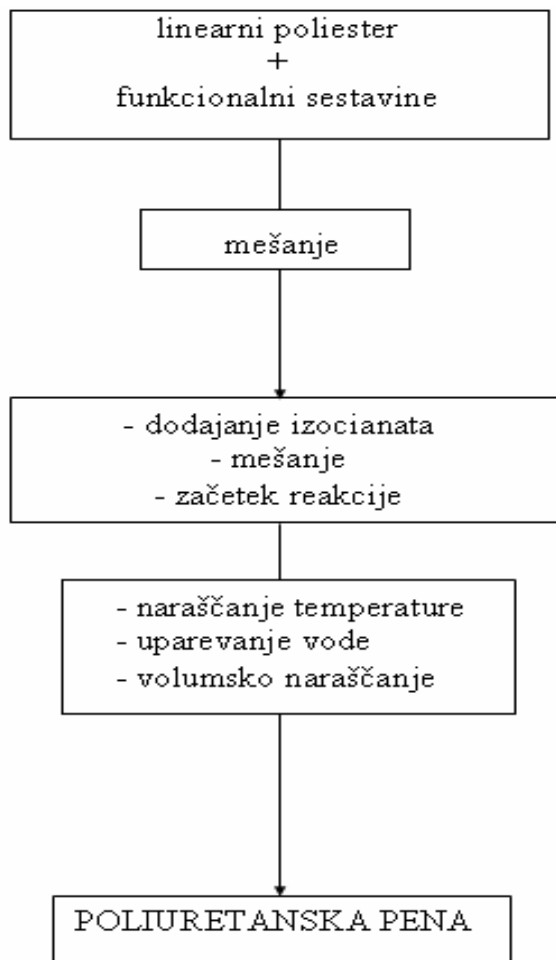
$$C_{(NaOH)} = \frac{m_1}{V_{(NaOH)} * 0,2042} \quad \dots(3)$$

- C = molarnost ( mol/L )  
m = masa vzorca ( g )  
V = poraba NaOH ( mL )



### 3.2.6 Izdelava poliuretanskih pen iz linearnega poliestra

V plastično posodo, ki smo jo obložili z aluminijasto folijo, smo zatehtali določeno količino linearnega poliestra z utekočinjenega lesa. Nato smo dodali še določeno količino TMR-2, DMEA, H<sub>2</sub>O, TR8404. To so funkcionalni dodatki (pospeševalci, penilci, površinsko aktivne snovi), brez katerih ne bi prišlo do željne reakcije. Zmes smo dobro premešali ter dodali še določeno količino izocianata (MDI). Reakcija je potekala od 5 do 30 sekund. Hitrost reakcije in volumsko nabrekanje sta bili odvisni od sestave zmesi. Zaradi povišane temperature zmesi, se je voda uparila in s tem povzročila dodatno penjenje. Po končani reakciji smo peno razrezali na dva kosa, ji izračunali gostoto in določili koliko vode takšna poliuretanska pena lahko absorbira (slike 3, 4 in 5).



Slika 3: Shema sinteze poliuretanske pene iz linearnega poliestra



Slika 4: Prikaz mešanja sestavin



Slika 5: Prikaz poliuretanske pene po končani reakciji

### 3.2.7 Izračun gostote poliuretanske pene

Gostoto poliuretanske pene smo izračunali tako, da smo iz plastične posode izrezali peno in iz te pene izrezali dva kosa pene z dimenzijami  $5 \times 5 \times 5$  cm. Volumen enega kosa je bil  $125 \text{ g/cm}^3$ . Nato smo vsak kos posebej tehtali, ter iz povprečja mas izračunali gostoto (slika 6).

Pri reakciji med penilci in izocianatom je prišlo do visoke temperature (približno  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ ), zato se je voda uparila in s tem povzročila dodatno penjenje. Uporabili smo različne linearne poliestre, zato so bile tudi gostote pen različne.

Izračun:

$$m_p = \frac{m_1 + m_2}{2} \quad \dots(4)$$

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \dots(5)$$

- $\rho =$  gostota ( $\text{g/cm}^3$ )
- $m_p =$  povprečna masa (g)
- $m_1 =$  masa prvega kosa (g)
- $m_2 =$  masa drugega kosa (g)



Slika 6: Priprava poliuretanske pene za izračun gostote

### 3.2.8 Izračun mase absorbirane vode v poliuretanskih penah

Za izračun mase absorbirane vode v poliuretanskih penah smo morali pene najprej potopiti v vodo. Po 24 urah smo pene vzeli iz vode ter jih stehali in izračunali povprečno maso. Pripravili smo po dva vzorca za vsako formulacijo poliuretanske pene. Maso absorbirane vode smo izračunali iz razlik mas mokre in suhe poliuretanske pene. Ker smo že prej določili gostoto pene, smo lahko izračunali maso absorbirane vode na  $\text{g/cm}^3$ .

Izračun:

$$m_{\text{vode}} = m_{\text{vl}} - m_{\text{s}} \text{ (g)} \quad \dots(6)$$

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \dots(7)$$

- $\rho$  = gostota ( $\text{g/cm}^3$ )
- $m_{\text{vode}}$  = masa absorbirane vode v peni
- $m_{\text{vl}}$  = masa vlažne pene
- $m_{\text{s}}$  = masa suhe pene

## 4 REZULTATI

### 4.1 SINTEZA UTEKOČINJENJA LESA

Les smo utekočinjali v 1000 mL steklenemu reaktorju z zunanjim grelnim plaščem. Pokrov reaktorja je imel odprtine za mehansko mešalo za dodajanje reagentov in hladilnik za odvajanje reakcijske vode. Reaktor smo z aluminijasto folijo toplotno izolirali. Reakcijsko zmes smo segrevali do 80 minut. Za kontrolo temperature v reaktorju smo uporabili digitalni termometer. Po končanem gretju smo utekočinjen les ohladili ter ga ohlajenega prelili v plastično posodo. Utekočinjeni les smo nevtralizirali in mu določili hidroksilno število. Ker smo potrebovali večje količine utekočinjenega lesa smo poskus večkrat ponovili. Rezultati določitve pH, hidroksilnega števila (OH) in kislinskega števila so podani v preglednici 2.

Receptura:

- 100 g topolovine
- 400 g DEG
- 12 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- T 150 °C
- t 60 min

Preglednica 2: Rezultati določitve pH, hidroksilnega števila(OH) in kislinskega števila pri sintezi utekočinjanja lesa

1.DEL	TP-1	TP-2	TP-3	TP-4	TP-5	TP4+TP5	TP-6	TP-7	TP-8	TP-9
pH	7,12	7,01	7,16	7	6,22	7,1	7,2	7,37	7,19	7,02
OH število	596,8	621,15	668,3	505,63		294,9	308,7	578,4	349,32	366,25
Ponovitev OH števila				555,73						
2.DEL	TP1+TP2+TP3			TP4+TP5	TP(4+5+6+7)			TP-8		TP-9
pH	7,29			7,1	7,07			7,19		7,02
Kislinsko število	47,25			34,64	34,63			48,41		34,57
OH število				294,9	366,25			349,3		366,25

## 4.2 POSTOPKI SINTEZE LINEARNEGA POLIESTRA IZ UTEKOČINJENEGA LESA IN REZULTATI IZDELAVE POLIURETANSKIH PEN

### 4.2.1 Sinteza linearne poliestra in izdelava poliuretanske pene po recepturi P1

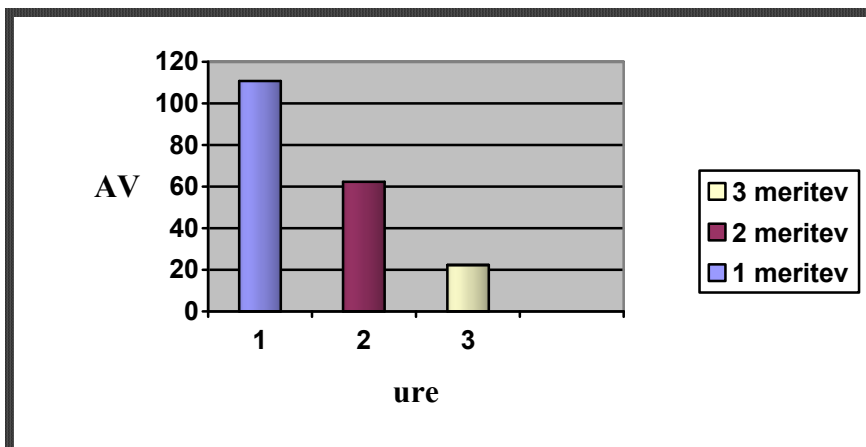
Receptura P1:

- 200 g utekočinjenega lesa
- 20 g ADA
- 0,1 g katalizatorja F4201

V 500 mL reaktor smo zatehtali komponente in med mešanjem segrevali reakcijsko zmes pri temperaturi 180 do 200 °C. Reakcijsko vodo, ki je nastajala med reakcijo, smo sproti odstranjevali z vakumskim odsesovanjem. Potek reakcije smo spremljali z določevanjem kislinskega števila. Reakcija je bila končana, ko je bilo kislinsko število manj kot 30. Linearnemu poliestru smo določili OH število. V preglednici 3 vidimo rezultate meritev kislinskega in hidroksilnega števila. Zaradi isparevanja kisline je kislinsko število s časom padalo. Po prvi uri je bilo 110,71, po drugi 62,27 in po tretji 22,32 (slika 7), hidroksilno število pa je znašalo 314,61. Iz dobljenega poliestra smo izdelali poliuretansko peno.

Preglednica 3: Rezultati dobljenega poliestra recepture P1

receptura	P1
AV <sub>1</sub> (kislinsko število, prva meritev)	110,71
AV <sub>2</sub> (kislinsko število, druga meritev)	62,27
AV <sub>3</sub> (kislinsko število, tretja meritev)	22,32
OH (hidroksilno število)	314,61



Slika 7: Prikaz merjenja kislinskega števila

Peno P1<sub>1</sub> smo izdelali po recepturi, navedeni v preglednici 4. Receptura je vsebovala 50 g linearnega poliestra, 1 g TR8404, 1 g TMR-2, 1 g DMEA, 4 g H<sub>2</sub>O ter 70 g MDI. Pena je bila sivkasto-rjave barve. Pena je bila trda in krhka.

Preglednica 4: Receptura za izdelavo pen iz utekočinjenega lesa P1<sub>1</sub>

pena	Lin. poli. (g)	TR8404 (g)	TMR-2 (g)	DMEA (g)	H <sub>2</sub> O (g)	MDI (g)
P1 <sub>1</sub>	50	1	1	1	4	70
	linearni poliester	silikonski aditiv	zamreževalec	pospeševalec	voda	izocianat

V preglednici 5 vidimo lastnosti pene po recepturi P1<sub>1</sub>. Gostota pene je znašala 0,052 g/cm<sup>3</sup>, masa absorbirane vode pa 0,334 g/cm<sup>3</sup>.

Preglednica 5: Lastnosti pene po recepturi P1<sub>1</sub>

lastnosti pene:	(g/cm <sup>3</sup> )
gostota pene	0,052
masa absorbirane vode	0,334

#### 4.2.2 Sinteza linearnega poliestra in izdelava poliuretanske pene po recepturi P2

Receptura P2:

- 200 g utekočinjenega lesa
- 25 g ADA
- 0,1 g katalizatorja F4201

V 500 mL reaktor smo zatehtali komponente in med mešanjem segrevali reakcijsko zmes pri temperaturi 180 do 200 °C. Reakcijsko vodo, ki je nastajala med reakcijo, smo sproti odstranjevali z vakumskim odsesovanjem. Potek reakcije smo spremljali z določevanjem kislinskega števila. Reakcija je bila končana, ko je bilo kislinsko število manj kot 30. Linearnemu poliestru smo določili OH število. V preglednici 6 vidimo rezultate meritev kislinskega in hidroksilnega števila. Zaradi isparevanja kisline je kislinsko število s časom padalo. Po prvi uri je bilo 135,02, po drugi 54,47 in po tretji 28,31, hidroksilno število pa je znašalo 349,18. Iz dobljenega poliestra smo izdelali poliuretansko peno.

Preglednica 6: Rezultati dobljenega poliestra recepture P2

receptura	P2
AV <sub>1</sub> (kislinsko število, prva meritev)	135,02
AV <sub>2</sub> (kislinsko število, druga meritev)	54,47
AV <sub>3</sub> (kislinsko število, tretja meritev)	28,31
OH (hidroksilno število)	349,18

Peno P2<sub>2</sub> smo izdelali po recepturi navedeni v preglednici 7. Receptura je vsebovala 50 g linearnega poliestra, 1 g TR8404, 1 g TMR-2, 1 g DMEA, 4 g H<sub>2</sub>O ter 70 g MDI. Pena je bila sivkasto-rjavo črne barve. Na dotik površine je bila mehkejša, vendar z stiskom roke je bila krhka.

Preglednica 7: Receptura za izdelavo pen iz utekočinjenega lesa P2<sub>2</sub>

pena	Lin. poli. (g)	TR8404 (g)	TMR-2 (g)	DMEA (g)	H <sub>2</sub> O (g)	MDI (g)
P2 <sub>2</sub>	50	1	1	1	4	70
	linearni poliester	silikonski aditiv	zamreževalec	pospeševalec	voda	izocianat



V preglednici 8 vidimo lastnosti pene po recepturi P<sub>2</sub>. Gostota pene je znašala 0,048 g/cm<sup>3</sup>, masa absorbirane vode pa 0,422 g/cm<sup>3</sup>.

Preglednica 8: Lastnosti pene po recepturi P<sub>2</sub>

lastnosti pene:	(g/cm <sup>3</sup> )
gostota pene	0,048
masa absorbirane vode	0,422

#### 4.2.3 Sinteza linearnega poliestra in izdelava poliuretanske pene po recepturi P3

Receptura P3:

- 200 g utekočinjenega lesa
- 30 g ADA
- 0,1 g katalizatorja F4201

V 500 mL reaktor smo zatehtali komponente in med mešanjem segrevali reakcijsko zmes pri temperaturi 180 do 200 °C. Reakcijsko vodo, ki je nastajala med reakcijo, smo sproti odstranjevali z vakumskim odsesovanjem. Potek reakcije smo spremljali z določevanjem kislinskega števila. Reakcija je bila končana, ko je bilo kislinsko število manj kot 30. Linearnemu poliestru smo določili OH število. V preglednici 9 vidimo rezultate meritev kislinskega in hidroksilnega števila. Zaradi isparevanja kisline je kislinsko število s časom padalo. Po prvi uri je bilo 152,23, po drugi 41,51 in po tretji 21,45, hidroksilno število pa je znašalo 349,18. Iz dobljenega poliestra smo izdelali poliuretansko peno.

Preglednica 9: Rezultati dobljenega poliestra recepture P3

receptura	P3
AV <sub>1</sub> (kislinsko število, prva meritev)	152,23
AV <sub>2</sub> (kislinsko število, druga meritev)	41,51
AV <sub>3</sub> (kislinsko število, tretja meritev)	21,45
OH (hidroksilno število)	349,18

Peno P<sub>3</sub> smo izdelali po recepturi navedeni v preglednici 10. Receptura je vsebovala 50 g linearne poliestra, 1 g TR8404, 1 g TMR-2, 1 g DMEA, 4 g H<sub>2</sub>O ter 70 g MDI. Pena je bila sivkasto-rjave barve. Na dotik površine je bila trda in žilava, vendar z stiskom roke je bila krhka.

Preglednica 10: Receptura za izdelavo pen iz utekočinjenega lesa P<sub>3</sub>

pena	Lin. poli. (g)	TR8404 (g)	TMR-2 (g)	DMEA (g)	H <sub>2</sub> O (g)	MDI (g)
P <sub>3</sub>	50	1	1	1	4	70
	linearni poliester	silikonski aditiv	zamreževalec	pospeševalec	voda	izocianat

V preglednici 11 vidimo lastnosti pene po recepturi P<sub>3</sub>. Gostota pene je znašala 0,049 g/cm<sup>3</sup>, masa absorbirane vode pa 0,385 g/cm<sup>3</sup>.

Preglednica 11: Lastnosti pene po recepturi P<sub>3</sub>

lastnosti pene:	(g/cm <sup>3</sup> )
gostota pene	0,049
masa absorbirane vode	0,385

#### 4.2.4 Sinteza linearne poliestra in izdelava poliuretanske pene po recepturi P4

Receptura P4:

- 200 g utekočinjenega lesa
- 35 g ADA
- 0,1 g katalizatorja F4201

V 500 mL reaktor smo zatehtali komponente in med mešanjem segrevali reakcijsko zmes pri temperaturi 180 do 200 °C. Reakcijsko vodo, ki je nastajala med reakcijo, smo sproti odstranjevali z vakumskim odsesovanjem. Potek reakcije smo spremljali z določevanjem kislinskega števila. Reakcija je bila končana, ko je bilo kislinsko število manj kot 30. Linearnemu poliestru smo določili OH število. V preglednici 12 vidimo rezultate meritev kislinskega in hidroksilnega števila. Zaradi isparevanja kisline je kislinsko število s časom

padalo. Po prvi uri je bilo 63,96, po drugi 35,53 in po tretji 27,71, hidroksilno število pa je znašalo 307,32. Iz dobljenega poliestra smo izdelali poliuretansko peno.

Preglednica 12: Rezultati dobljenega poliestra recepture P4

receptura	P4
AV <sub>1</sub> (kislinsko število, prva meritev)	63,96
AV <sub>2</sub> (kislinsko število, druga meritev)	35,53
AV <sub>3</sub> (kislinsko število, tretja meritev)	27,71
OH (hidroksilno število)	307,32

Peno P4<sub>4</sub> smo izdelali po recepturi navedeni v preglednici 13. Receptura je vsebovala 50 g linearnega poliestra, 1 g TR8404, 1 g TMR-2, 1 g DMEA, 4 g H<sub>2</sub>O ter 70 g MDI. Pena je bila sivkasto-rjave barve. Na dotik površine je bila trda, vendar z stiskom roke je bila krhka.

Preglednica 13: Receptura za izdelavo pen iz utekočinjenega lesa P4<sub>4</sub>

pena	Lin. poli. (g)	TR8404 (g)	TMR-2 (g)	DMEA (g)	H <sub>2</sub> O (g)	MDI (g)
P4 <sub>4</sub>	50	1	1	1	4	70
	linearni poliester	silikonski aditiv	zamreževalec	pospeševalec	voda	izocianat

V preglednici 14 vidimo lastnosti pene po recepturi P4<sub>4</sub>. Gostota pene je znašala 0,055 g/cm<sup>3</sup>, masa absorbirane vode pa 0,252 g/cm<sup>3</sup>.

Preglednica 14: Lastnosti pene po recepturi P4<sub>4</sub>

lastnosti pene:	(g/cm <sup>3</sup> )
gostota pene	0,055
masa absorbirane vode	0,252

#### 4.2.5 Sinteza linearnega poliestra in izdelava poliuretanske pene po recepturi P5

Receptura P5:

- 400 g utekočinjenega lesa
- 40 g AFK
- 0,2 g katalizatorja F4201

V 500 mL reaktor smo zatehtali komponente in med mešanjem segrevali reakcijsko zmes pri temperaturi 180 do 200 °C. Reakcijsko vodo, ki je nastajala med reakcijo, smo sproti odstranjevali z vakumskim odsesovanjem. Potek reakcije smo spremljali z določevanjem kislinskega števila. Reakcija je bila končana, ko je bilo kislinsko število manj kot 30. Linearnemu poliestru smo določili OH število. V preglednici 15 vidimo rezultate meritev kislinskega in hidroksilnega števila. Zaradi isparevanja kisline je kislinsko število s časom padalo. Po prvi uri je bilo 110,87, po drugi 94,65 in po tretji 62,36, hidroksilno število pa je znašalo 340,12. Iz dobljenega poliestra smo izdelali poliuretansko peno..

Preglednica 15: Rezultati dobljenega poliestra recepture P5

receptura	P5
AV <sub>1</sub> (kislinsko število, prva meritev)	110,87
AV <sub>2</sub> (kislinsko število, druga meritev)	94,65
AV <sub>3</sub> (kislinsko število, tretja meritev)	62,36
OH (hidroksilno število)	340,12

Peno P5<sub>5</sub> smo izdelali po recepturi navedeni v preglednici 16. Receptura je vsebovala 50 g linearnega poliestra, 1 g TR8404, 1 g TMR-2, 1 g DMEA, 4 g H<sub>2</sub>O ter 70 g MDI. Pena je bila temno sive barve, vendar večji del je bil rjave barve. Na dotik površine je bila pena mehkejša in manj krhka.

Preglednica 16: Receptura za izdelavo pen iz utekočinjenega lesa P5<sub>5</sub>

pena	Lin. poli. (g)	TR8404 (g)	TMR-2 (g)	DMEA (g)	H <sub>2</sub> O (g)	MDI (g)
P5 <sub>5</sub>	50	1	1	1	4	70
	linearni poliester	silikonski aditiv	zamreževalec	pospeševalec	voda	izocianat

V preglednici 17 vidimo lastnosti pene po recepturi P5<sub>5</sub>. Gostota pene je znašala 0,068 g/cm<sup>3</sup>, masa absorbirane vode pa 0,502 g/cm<sup>3</sup>.

Preglednica 17: Lastnosti pene po recepturi P5<sub>5</sub>

lastnosti pene:	(g/cm <sup>3</sup> )
gostota pene	0,068
masa absorbirane vode	0,502

#### 4.2.6 Sinteza linearnega poliestra in izdelava poliuretanske pene po recepturi P6

Receptura P6:

- 400 g utekočinjenega lesa
- 50 g AFK
- 0,2 g katalizatorja F4201

V 500 mL reaktor smo zatehtali komponente in med mešanjem segrevali reakcijsko zmes pri temperaturi 180 do 200 °C. Reakcijsko vodo, ki je nastajala med reakcijo, smo sproti odstranjevali z vakumskim odsesovanjem. Potek reakcije smo spremljali z določevanjem kislinskega števila. Reakcija je bila končana, ko je bilo kislinsko število manj kot 30. Linearnemu poliestru smo določili OH število. V preglednici 18 vidimo rezultate meritev kislinskega in hidroksilnega števila. Zaradi isparevanja kisline je kislinsko število s časom padalo. Po prvi uri je bilo 142,14, po drugi 74,36 in po tretji 67,6, hidroksilno število pa je znašalo 346,81. Iz dobljenega poliestra smo izdelali poliuretansko peno.

Preglednica 18: Rezultati dobljenega poliestra recepture P6

receptura	P6
AV <sub>1</sub> (kislinsko število, prva meritev)	142,14
AV <sub>2</sub> (kislinsko število, druga meritev)	74,36
AV <sub>3</sub> (kislinsko število, tretja meritev)	67,6
OH (hidroksilno število)	346,81

Peno P<sub>6</sub> smo izdelali po recepturi navedeni v preglednici 19. Receptura je vsebovala 50 g linearnega poliestra, 1 g TR8404, 1 g TMR-2, 1 g DMEA, 4 g H<sub>2</sub>O ter 70 g MDI. Pena je bila temno temno rjave barve, vendar večji del je bil črne barve.

Preglednica 19: Receptura za izdelavo pen iz utekočinjenega lesa P<sub>6</sub>

pena	Lin. poli. (g)	TR8404 (g)	TMR-2 (g)	DMEA (g)	H <sub>2</sub> O (g)	MDI (g)
P <sub>6</sub>	50	1	1	1	4	70
	linearni poliester	silikonski aditiv	zamreževalec	pospeševalec	voda	izocianat

V preglednici 20 vidimo lastnosti pene po recepturi P<sub>6</sub>. Gostota pene je znašala 0,059 g/cm<sup>3</sup>, masa absorbirane vode pa 0,535 g/cm<sup>3</sup>.

Preglednica 20: Lastnosti pene po recepturi P<sub>6</sub>

lastnosti pene:	(g/cm <sup>3</sup> )
gostota pene	0,059
masa absorbirane vode	0,535

#### 4.2.7 Sinteza linearnega poliestra in izdelava poliuretanske pene po recepturi P7

Receptura P7:

- 400 g utekočinjenega lesa
- 60 g AFK
- 0,2 g katalizatorja F4201

V 500 mL reaktor smo zatehtali komponente in med mešanjem segrevali reakcijsko zmes pri temperaturi 180 do 200 °C. Reakcijsko vodo, ki je nastajala med reakcijo, smo sproti odstranjevali z vakumskim odsesovanjem. Potek reakcije smo spremljali z določevanjem kislinskega števila. Reakcija je bila končana, ko je bilo kislinsko število manj kot 30. Linearnemu poliesteru smo določili OH število. V preglednici 21 vidimo rezultate meritev kislinskega in hidroksilnega števila. Zaradi isparevanja kisline je kislinsko število s časom padalo. Po prvi uri je bilo 106,61, po drugi 85,28 in po tretji 49,75, hidroksilno število pa je znašalo 200,61. Iz dobljenega poliestra smo izdelali poliuretansko peno.

Preglednica 21: Rezultati dobljenega poliestra recepture P7

receptura	P7
AV <sub>1</sub> (kislinsko število, prva meritev)	106,61
AV <sub>2</sub> (kislinsko število, druga meritev)	85,28
AV <sub>3</sub> (kislinsko število, tretja meritev)	49,75
OH (hidroksilno število)	200,61

Peno P7<sub>7</sub> smo izdelali po recepturi navedeni v preglednici 22. Receptura je vsebovala 50 g linearnega poliestra, 1 g TR8404, 1 g TMR-2, 1 g DMEA, 4 g H<sub>2</sub>O ter 70 g MDI. Pena je bila temno temno rjave barve. Na dotik površine je bila pena trda in manj krhka.

Preglednica 22: Receptura za izdelavo pen iz utekočinjenega lesa P7<sub>7</sub>

pena	Lin. poli. (g)	TR8404 (g)	TMR-2 (g)	DMEA (g)	H <sub>2</sub> O (g)	MDI (g)
P7 <sub>7</sub>	50	1	1	1	4	70
	linearni poliester	silikonski aditiv	zamreževalec	pospeševalec	voda	izocianat

V preglednici 23 vidimo lastnosti pene po recepturi P7<sub>7</sub>. Gostota pene je znašala 0,053 g/cm<sup>3</sup>, masa absorbirane vode pa 0,430 g/cm<sup>3</sup>.

Preglednica 23: Lastnosti pene po recepturi P7<sub>7</sub>

lastnosti pene:	(g/cm <sup>3</sup> )
gostota pene	0,053
masa absorbirane vode	0,430

#### 4.2.8 Sinteza linearnega poliestra in izdelava poliuretanske pene po recepturi P8

Receptura P8:

- 400 g utekočinjenega lesa
- 70 g AFK
- 0,2 g katalizatorja F4201

V 500 mL reaktor smo zatehtali komponente in med mešanjem segrevali reakcijsko zmes pri temperaturi 180 do 200 °C. Reakcijsko vodo, ki je nastajala med reakcijo, smo sproti odstranjevali z vakumskim odsesovanjem. Potek reakcije smo spremljali z določevanjem kislinskega števila. Reakcija je bila končana, ko je bilo kislinsko število manj kot 30. Linearnemu poliestru smo določili OH število. V preglednici 24 vidimo rezultate meritev kislinskega in hidroksilnega števila. Zaradi isparevanja kisline je kislinsko število s časom padalo. Po prvi uri je bilo 134,85, po drugi 102,84 in po tretji 70,93, hidroksilno število pa je znašalo 341,68. Iz dobljenega poliestra smo izdelali poliuretansko peno.

Preglednica 24: Rezultati dobljenega poliestra recepture P8

receptura	P8
AV <sub>1</sub> (kislinsko število, prva meritev)	134,85
AV <sub>2</sub> (kislinsko število, druga meritev)	102,84
AV <sub>3</sub> (kislinsko število, tretja meritev)	70,93
OH (hidroksilno število)	341,68

Peno P<sub>8</sub> smo izdelali po recepturi navedeni v preglednici 25. Receptura je vsebovala 50 g linearnega poliestra, 1 g TR8404, 1 g TMR-2, 1 g DMEA, 4 g H<sub>2</sub>O ter 70 g MDI. Pena je bila temno temno rjave barve. Na dotik površine je bila pena mehkejša in manj krhka. Recepturo P<sub>8</sub> smo ponovili. Dobljeni rezultati so se minimalno razlikovali od predhodnih.

Preglednica 25: Receptura za izdelavo pen iz utekočinjenega lesa P<sub>8</sub>

pena	lin. poli. (g)	TR8404 (g)	TMR-2 (g)	DMEA (g)	H <sub>2</sub> O (g)	MDI (g)
P <sub>8</sub>	50	1	1	1	4	70
	linearni poliester	silikonski aditiv	zamreževalec	pospeševalec	voda	izocianat



V preglednici 26 vidimo lastnosti pene po recepturi P8<sub>8</sub>. Gostota pene je znašala 0,042 g/cm<sup>3</sup>, masa absorbirane vode pa 0,314 g/cm<sup>3</sup>.

Preglednica 26: Lastnosti pene po recepturi P8<sub>8</sub>

lastnosti pene:	(g/cm <sup>3</sup> )
gostota pene	0,042
masa absorbirane vode	0,314

V preglednici 27 vidimo lastnosti pene po recepturi P8<sub>8</sub>. Gostota pene je znašala 0,044 g/cm<sup>3</sup>, masa absorbirane vode pa 0,306 g/cm<sup>3</sup>.

Preglednica 27: Ponovitev pene po recepturi P8<sub>8</sub>

lastnosti pene:	(g/cm <sup>3</sup> )
gostota pene	0,044
masa absorbirane vode	0,306

#### 4.2.9 Sinteza linearnega poliestra in izdelava poliuretanske pene po recepturi P9

Receptura P9:

- 400 g utekočinjenega lesa
- 80 g AFK
- 0,2 g katalizatorja F4201

V 500 mL reaktor smo zatehtali komponente in med mešanjem segrevali reakcijsko zmes pri temperaturi 180 do 200 °C. Reakcijsko vodo, ki je nastajala med reakcijo, smo sproti odstranjevali z vakumskim odsesovanjem. Potek reakcije smo spremljali z določevanjem kislinškega števila. Reakcija je bila končana, ko je bilo kislinško število manj kot 30. Linearnemu poliestru smo določili OH število. V preglednici 28 vidimo rezultate meritev kislinškega in hidroksilnega števila. Zaradi isparevanja kisline je kislinško število s časom padalo. Po prvi uri je bilo 141,68, po drugi 82,98 in po tretji 48,41, hidroksilno število pa je znašalo 355,33. Iz dobljenega poliestra smo izdelali poliuretansko peno.

Preglednica 28: Rezultati dobljenega poliembra recepture P9

receptura	P9
AV <sub>1</sub> (kislinsko število, prva meritev)	141,68
AV <sub>2</sub> (kislinsko število, druga meritev)	82,98
AV <sub>3</sub> (kislinsko število, tretja meritev)	48,41
OH (hidroksilno število)	355,33

Peno P9, smo izdelali po recepturi navedeni v preglednici 29. Receptura je vsebovala 50 g linearnega poliembra, 1 g TR8404, 1 g TMR-2, 1 g DMEA, 4 g H<sub>2</sub>O ter 70 g MDI. Pena je bila temno temno rjave barve. Na dotik površine je bila manj krhka, vendar bolj žilava in elastična. Peno po recepturi P9, smo ponovili. Dobljeni rezultati so se minimalno razlikovali od predhodnih.

Preglednica 29: Receptura za izdelavo pen iz utekočinjenega lesa P9

pena	lin. poli. (g)	TR8404 (g)	TMR-2 (g)	DMEA (g)	H <sub>2</sub> O (g)	MDI (g)
P9	50	1	1	1	4	70
	linearni poliester	silikonski aditiv	zamreževalec	pospeševalec	voda	izocianat

V preglednici 30 vidimo lastnosti pene po recepturi P9. Gostota pene je znašala 0,062 g/cm<sup>3</sup>, masa absorbirane vode pa 0,436 g/cm<sup>3</sup>.

Preglednica 30: Lastnosti pene po recepturi P9

lastnosti pene:	(g/cm <sup>3</sup> )
gostota pene	0,062
masa absorbirane vode	0,436

V preglednici 31 vidimo lastnosti pene po recepturi P9. Gostota pene je znašala 0,058 g/cm<sup>3</sup>, masa absorbirane vode pa 0,344 g/cm<sup>3</sup>.

Preglednica 31: Ponovitev pene po recepturi P9

lastnosti pene:	(g/cm <sup>3</sup> )
gostota pene	0,058
masa absorbirane vode	0,344

V preglednici 32 imamo podane recepture vseh devetih pen. V prvih štirih recepturah smo uporabili adipinsko kislino (ADA), ki smo jo zviševali za 5 g, ter utekočinjen les in katalizator (F4201), ki sta bila konstantno ista. V ostalih petih smo uporabili anhidrid ftalne kisline (AFK), ki smo ga zviševali za 10 g, količino utekočinjenega lesa in katalizatorja (F4201) pa smo podvojili glede na predhodne štiri. V vseh devetih recepturah imamo podatke tudi v odstotkih, ter skupno težo posamezne recepture. Izdelane pene so prikazane na sliki 8.

Preglednica 32: Skupen pregled vseh receptur, ki so bile uporabljene za izdelavo linearnega poliestra

Receptura 1		Receptura 2		Receptura 3	
200g tek. les	90,86%	200g tek. les	88,84%	200g tek. Les	86,91%
20g ADA	9,10 %	25g ADA	11,10%	30g ADA	13,00%
0,1g F4201	0,10%	0,1g F4201	0,04%	0,1g F4201	0,04%
<b>Skupaj:220,1g</b>		<b>Skupaj:225,1g</b>		<b>Skupaj:230,1g</b>	
Receptura 4		Receptura 5		Receptura 6	
200g tek. les	85,10%	400g tek. les	90,86%	400g tek. Les	88,84%
35g ADA	14,88 %	40g AFK	9,10%	50g AFK	11,10%
0,1g F4201	0,04%	0,2g F4201	0,04%	0,2g F4201	0,04%
<b>Skupaj:235,1g</b>		<b>Skupaj:440,2g</b>		<b>Skupaj:450,2g</b>	
Receptura 7		Receptura 8		Receptura 9	
400g tek. les	86,91%	400g tek. les	85,07%	400g tek. Les	83,29%
60g AFK	13,03%	70g AFK	14,88%	80g AFK	16,65%
0,2g F4201	0,04%	0,2g F4201	0,04%	0,2g F4201	0,04%
<b>Skupaj:460,2g</b>		<b>Skupaj:470,2g</b>		<b>Skupaj:480,2g</b>	

Legenda:

ADA	anhidrid adipinske kisline
tek. les	tekoči les (topolova žagovina + DEG + H <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> )
DEG	dietilen glikol
AFK	anhidrid ftalne kisline
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	žveplova(VI) kislina
F4201	katalizator

Iz slike 8 je vidno, da so pene (P1, P2, P3 in P4), ki so vsebovale anhidrid adipinske kisline, sivkasto-rjave barve, medtem ko so pene (P5, P6, P7, P8 in P9) izdelane iz anhidrida ftalne kisline, rjavo-črne barve. Na barvo pene je torej vplivala vrsta uporabljene kisline.



Slika 8: Poliuretanske pene izdelane iz linearnega poliestra

V preglednici 33 imamo podano gostoto in maso absorbirane vode za vseh devet receptur. Iz preglednice je razvidno, da so imele vse pene približno enako gostoto in so vse zelo absorbirale vodo.

Preglednica 33: Pregled gostote in mase absorbirane vode po recepturah

<b>receptura</b>	<b>Gostota (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>masa absorbirane vode (g/cm<sup>3</sup>)</b>
receptura 1	0,052	0,334
receptura 2	0,048	0,422
receptura 3	0,049	0,385
receptura 4	0,055	0,252
receptura 5	0,068	0,502
receptura 6	0,059	0,535
receptura 7	0,053	0,430
receptura 8	0,042	0,314
receptura 9	0,062	0,436

## 5 RAZPRAVA IN SKLEPI

### 5.1 RAZPRAVA

V diplomskem delu smo uporabili utekočinjen les kot surovino za sintezo poliestra. Les smo utekočinili na osnovi že znanih postopkov utekočinjanja. Uporabili smo les topola, žveplovo(VI)kisline in dietilen glikol. Utekočinjenega lesa ni bilo potrebno filtrirati, ker delci lesa niso vplivali na izdelavo pene. S tem se je tudi povečala vsebnost utekočinjenega lesa v poliuretanski peni.

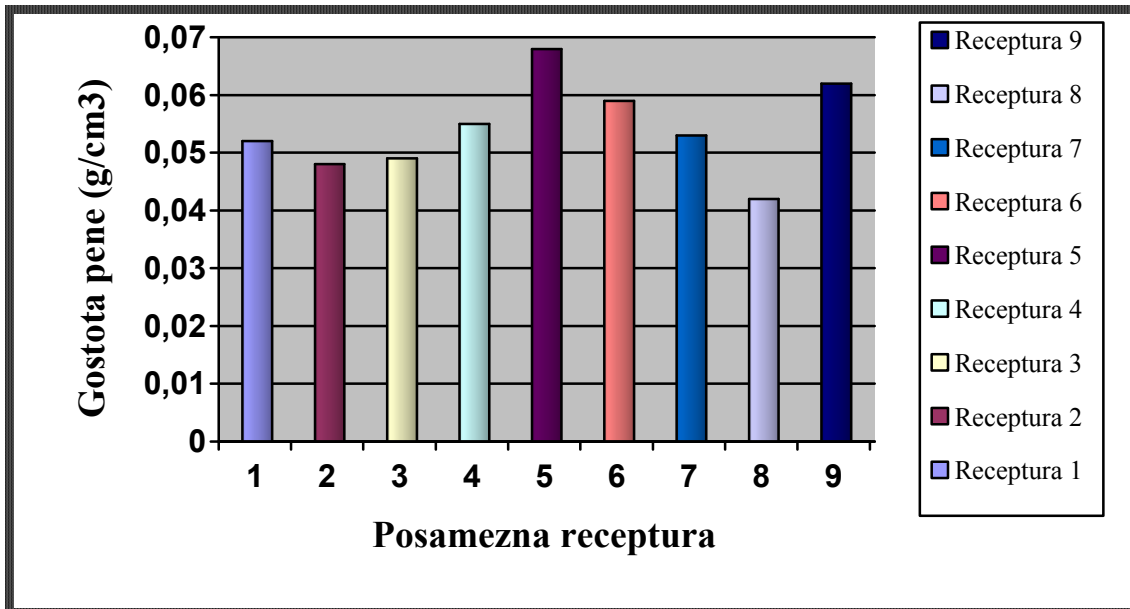
Celotni čas sinteze poliestra je bil od 90 do 180 minut. Potek sinteze smo kontrolirali z določevanjem kislinskega števila. Določevali smo ga vsako uro. Končno kislinsko število je bilo v večini primerov manj kot 30. Po ohladitvi poliestra smo določili tudi hidroksilno število. Hidroksilno število smo uporabili za določitev recepture za izdelavo poliuretanske pene.

Za izdelavo poliuretanskih pen smo uporabili linearni poliester, ki smo ga predhodno sintetizirali iz utekočinjenega lesa in dodatkov(TMR-2, DMEA, voda, TR8404 in MDI). Za penilec smo uporabili vodo. Količina vode je vplivala na kompaktnost pen.

Izdelali smo devet pen, iz devetih različnih receptur. Recepture se niso med seboj veliko razlikovale. Za prve štiri pene smo zatehtali 200 g tekočega lesa, za naslednjih pet pa 400 g tekočega lesa. Rezultati so pokazali, da med penami ni posebnih razlik. Iz preglednice 33 je razvidno, da so imele vse pene približno enako gostoto in so vse zelo absorbirale vodo. Razlika je bila tudi v barvi pen. Iz slike 8 je vidno, da, so pene (P1, P2, P3 in P4), ki so vsebovale anhidrid adipinske kisline, sivkasto-rjave barve, medtem ko so pene (P5, P6, P7, P8 in P9) izdelane iz anhidrida ftalne kisline, rjavo-črne barve. Na barvo pene je torej vplivala vrsta uporabljene kisline.

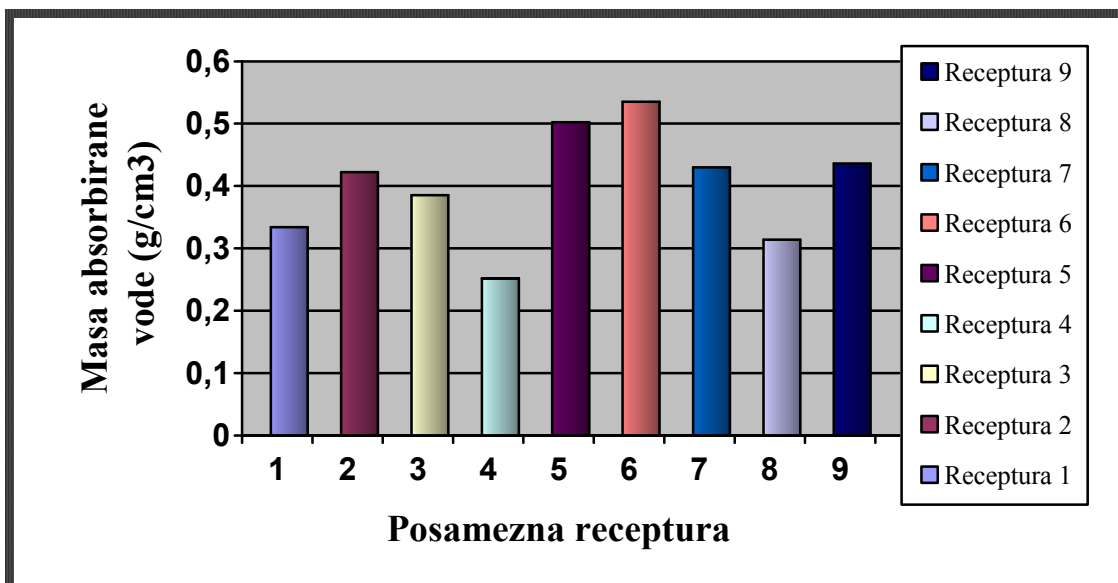
Delež anhidrida adipinske in anhidrida ftalne kisline je vplival na lastnosti pen. Vse izdelane PUR pene so imele nizko gostoto, dobro mehansko trdnost in visoko sposobnost vpijanja vode. Rezultati pen 5 in 6 z najvišjo gostoto (slika 9), izdelane iz AFK, sta imeli tudi najvišjo sposobnost vpijanja vode (slika 10). AFK je izboljšal absorpcijo vode v primerjavi z ADA, kar

kaže primerjava z recepturo P1, ki je iz ADA. Večji je bil delež tekočega lesa, večja je bila sposobnost absorbiranja vode, kar izhaja iz primerjave receptur 5 in 6.



Slika 9: Prikaz gostote pen iz posameznih receptur

Iz slike 9 je razvidno, da se gostote pen niso razlikovale veliko. Največjo gostoto je imela pena izdelana iz recepture 5 (0,068 g/cm<sup>3</sup>), najnižjo pa pena izdelana iz recepture 8 (0,042 g/cm<sup>3</sup>).



Slika 10: Prikaz absorbirane mase vode glede na posamezno recepturo

Iz slike 9 je razvidno, da so vse pene zelo absorbirale vode. Največ vode je absorbirala pena izdelana iz recepture 6 in bi bila zaradi tega najbolj primerna za uporabo v cvetličarstvu, najmanj pa pena izdelana iz recepture 4.

## 5.2 SKLEPI

V diplomskem delu smo uporabili utekočinjen les kot surovino za sintezo poliestra. Les smo utekočinili na osnovi že znanih postopkov utekočinjanja. Uporabili smo les topola, žveplovo(VI)kislino in dietilen glikol.

Iz predhodno utekočinjenega lesa smo izdelali ustrezno reaktiven linearni poliester, ki smo ga uporabili za izdelavo pen.

Utekočinjen les, ki smo ga uporabili za izdelavo poliuretanske pene, nismo posebej filtrirali. Za izdelavo pene smo uporabili celotno nefiltrirano zmes, ki je vsebovala tudi nezreagiran les, ker ostanki nezreagiranega lesa niso vplivali na lastnosti pen.

Iz linearnega poliestra smo izdelali devet različnih vrst pen. Vse pene so imele podobno gostoto in vse so vpijale veliko vode, kar pomeni, da so vse pene močno hidrofilne. Ugotovili smo, da na barvo pene vpliva kislina, saj so se pene razlikovale v barvi glede na uporabljeno kislino. Za izdelavo poliuretanskih pen smo uporabili linearni poliester, ki smo ga predhodno sintetizirali iz utekočinjenega lesa in dodatkov (TMR-2, DMEA, voda, TR8404 in MDI). Kot penilec je služila voda. Količina vode je vplivala na kompaktnost pen.

Iz preglednice 33 je razvidno, da so imele vse pene približno enako gostoto in so vse zelo absorbirale vodo. Razlika je bila tudi v barvi pen. Iz slike 8 je vidno, da, so pene (P1, P2, P3 in P4), ki so vsebovale anhidrid adipinske kisline, sivkasto-rjave barve, medtem ko so pene (P5, P6, P7, P8 in P9) izdelane iz anhidrida ftalne kisline, rjavo-črne barve. Na barvo pene je vplivala vrsta uporabljene kisline.

Delež anhidrida adipinske in anhidrida ftalne kisline je vplival na lastnosti pen. Vse izdelane PUR pene so imele nizko gostoto, dobro mehansko trdnost in visoko sposobnost vpijanja vode. Rezultati pen 5 in 6 z najvišjo gostoto, izdelane iz AFK, sta imeli tudi najvišjo



sposobnost vpijanja vode. AFK je izboljšal absorbiranje vode v primerjavi z ADA, kar kaže primerjava z recepturo P1, ki je iz ADA. Večji je bil delež tekočega lesa, večja je bila sposobnost absorbiranja vode, kar izhaja iz primerjave receptur 5 in 6.

Dobljene poliuretanske pene so primerne za uporabo v cvetličarstvu, saj so zelo vpile vodo. Ker je odpadni les v proizvodnji naraven material, bi ga lahko uporabili za izdelavo poliuretanskih pen. S tem bi bili lesni ostanki, ki jih težko izkoristimo, uporabljeni za izdelavo poliuretanskih pen. Z vidika varovanja okolja so pene z vsebnostjo odpadnega lesa boljše, ker se lahko razgradijo, v primerjavi s penami iz umetnih mas, ki se ne morejo tako hitro razgraditi.

## 6 POVZETEK

V svetu je vse bolj pereč problem izkoriščanja lesnih ostankov. Tudi v Sloveniji izkoriščanju lesnih ostankov pripisujemo danes vse večji pomen. Ena izmed tehnik koristne izrabe lesne biomase je utekočinjanje lesa. Japonci so na tem področju dejavni že nekaj let. Njihove raziskave so usmerjene k čim večjemu izkoristku lesnih ostankov in so specifične za njihove drevesne vrste.

V diplomski nalogi smo utekočinjali les topolovine. Uporabili smo ga kot reagent, ki vsebuje proste hidroksilne skupine. Te so sposobne tvoriti esterske vezi z večbaznimi organskimi kislinami. Utekočinjen les, ki smo ga uporabili za izdelavo poliuretanske pene, nismo posebej filtrirali. Za izdelavo pene smo uporabili celotno nefiltrirano zmes, ki je vsebovala tudi nezreagiran les, ker ostanki nezreagiranega lesa niso vplivali na lastnosti pen. Utekočinjen les smo kasneje uporabili za izdelavo linearnega poliestra.

Sinteza nenasičenega poliestra je reakcija estra med večbazno kislino oziroma večbaznimi organskimi kislinami in glikoli. Potek reakcije kontroliramo z določevanjem kislinskega števila, ki nam pove nezaestrenost organskih kislin.

Delež anhidrida adipinske in anhidrida ftalne kisline je vplival na lastnosti pen. Vse izdelane PUR pene so imele nizko gostoto, dobro mehansko trdnost in visoko sposobnost vpijanja vode. Rezultati pen 5 in 6 z najvišjo gostoto, izdelane iz AFK, sta imeli tudi najvišjo sposobnost vpijanja vode. AFK je izboljšal absorbiranje vode v primerjavi z ADA, kar kaže primerjava z recepturo P1, ki je iz ADA. Večji je bil delež tekočega lesa, večja je bila sposobnost absorbiranja vode, kar izhaja iz primerjave receptur 5 in 6.

Pridobljene pene so primerne za uporabo v cvetličarstvu, saj so v veliki meri absorbirale vodo. Takšne pene ne bi bile primerne za uporabo izolacij ostrešja, fasad,...,ker pene za uporabo v teh panogah ne smejo vsebovati vlage. S primerno modifikacijo pa bi jih lahko priredili, da bi bile primerne tudi za takšno proizvodnjo.

Na splošno lahko zaključimo, da nam je uspelo pridobiti poliuretanske pene, katere so primerne za uporabo, vendar bi jih bilo v nadaljevanju smiselno še bolj optimizirati in testirati.

## 7 VIRI

- Čufar K. 2001. Opisi lesnih vrst. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo. str.: 23-24
- Gerlič I. 1983. Tehnologija in obdelava nekovinskih materialov. Maribor, Univerza v Mariboru, Pedagoška akademija. str.: 87-95
- Saturated Polyesters on page Reichhold. Dostopno na:  
<http://www.reichhold.com/coatings/products/technology.cfm?ID=39> (25.08.2007)
- Yasuji Kurimoto, Shuichi Doi, Yasuo Tamura 1999. Species Effects on Wood-Liquefaction in Polyhydric Alcohols. Holzforschung. Vol.: 53, No.: 6, page: 617-622
- Sung Phil Mun, Ian A. Gilmour in Patrick J. Jordan 2006. Effect of Organic Sulfonic Acid as Catalysts during Phenol Liquefaction of Pinus radiata Bark. J. Ind. Eng. Chem. Vol.: 12, No.: 5, page: 720-726
- Shirashi N., Yoshioka M. 1998. Liquefaction of Wood and its application. Mokuzai Gakkaishi. No.: 39, page: 930-938
- Tišler V. 1986. Kemija lesa. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, oddelek za lesarstvo. str.: 1-5
- Tišler V. 2002. Utekočinjen les in njegova uporaba. Les, Let.: 54, Št.: 9, str.: 291-294
- Wagenfuhr R. 1996. Holtzatlas. Leipzig, Fachbuchverlag. str. 688
- Yamada T., Ono H. 2001. Characterization of the products resulting from ethylene glycol liquefaction of cellulose. Journal of wood science. No. 47, page: 458-464
- Žigon M. 2006. Uvod v polimere. Ljubljana, Kemijski inštitut. str. 1-6

## **ZAHVALA**

Iskreno se zahvaljujem somentorju doc.dr. Matjažu Kunaverju za pomoč pri eksperimentalnem oziroma praktičnem delu diplomske naloge in za pomoč pri pridobivanju gradiva.

Hvala mentorici prof.dr. Vesni Tišler za pomoč pri nastajanju in oblikovanju diplomskega dela.

Hvala recenzentu prof.dr. Francu Pohlevnu za pomoč pri oblikovanju diplomskega dela.

Zahvaljujem se tudi prijateljem, ki so pripomogli k nastanku tega diplomskega dela in pa moji družini, ki me je vzpodbujala in verjela vame.